

УДК 544.556.1

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2016 г. Г. Р. Ганиева\*, Б. А. Тимеркаев

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева

\*E-mail: guzel1003@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.02.2016 г.

Предложен способ разложения тяжелых углеводородов на легкие фракции в плазме дугового разряда с вращающимися утопленными электродами в углеводородное сырье. Проведен хроматографический анализ образовавшихся газов, а также приведены результаты электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии углеродистых отложений, образованных на электродах в ходе эксперимента.

**Ключевые слова:** тяжелые углеводороды, мазут, дуговой разряд, плазмохимия, разложение углеводородов, углеродные нанотрубки.

**DOI:** 10.7868/S0028242116060046

В данной работе описывается способ плазмохимического разложения тяжелых углеводородов на легкие фракции. В качестве источника плазмы предлагается дуговой разряд с утопленными в углеводородное сырье вращающимися электродами.

Разложение тяжелых углеводородов на легкие фракции в плазме электродугового разряда было изучено многими учеными. Результаты этих исследований отчасти систематизированы в известных работах [1–3]. Например, в монографии [1] представлено обобщение результатов теоретических и экспериментальных исследований в области плазмохимии, химических реакций в плазменных струях и турбулентных потоках, а так же способов моделирования плазмохимических реакторов. В монографии Д.И. Словецкого [2] обобщен и систематизирован обширный экспериментальный и теоретический материал по кинетике и механизмам возбуждения, ионизации и диссоциации молекул, химическим реакциям в неравновесной низкотемпературной плазме. В [3] обсуждается утилизация углеводородного газа путем СВЧ-плазменной конверсии в наноглерод и водород. В работах [4–6] более детально изучены вопросы плазмохимии [4], плазмохимической переработки угля [5], электрокрекинга [6]. В работах [7–10] описываются результаты взаимодействия плазменной струи инертного газа с распыленным жидким углеводородным сырьем.

Способ разложения углеводородного сырья с применением в качестве источника плазмы электродугового плазмотрона наряду с преимуществами, связанными с ускорением химических реакций и глубиной переработки углеводородного сырья, имеет ряд недостатков. К недостаткам

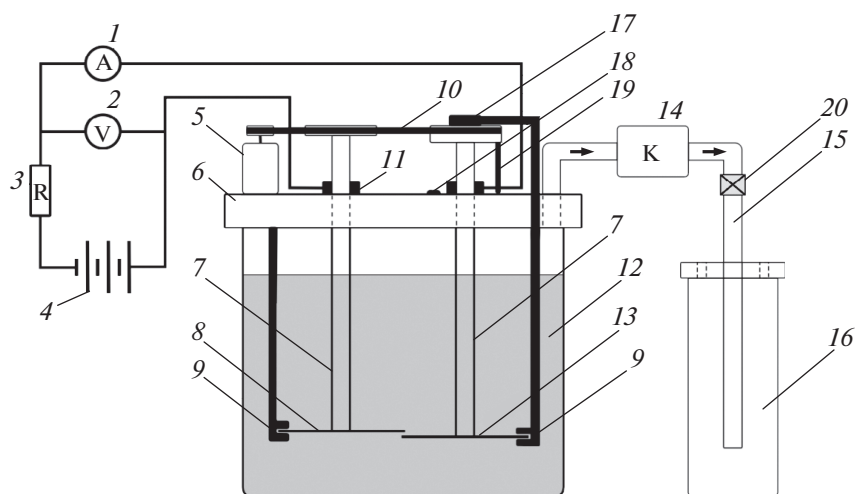
следует отнести сложность конструкции плазмотронов, подготовку распыленного углеводородного сырья, предварительный разогрев сырья и соблюдение технологических условий. В работах [11, 12] предложен более простой способ воздействия электродуговой плазмы на углеводородное сырье, заключающийся в зажигании разряда в толще углеводородного сырья с утопленными электродами, а в работе [13] разложение углеводородного сырья производится микродуговым разрядом. Однако при такой организации разряда приходится часто счищать электроды от сажевых и коксовых отложений.

В настоящей работе предлагается способ организации разряда с помощью движущихся электродов, которые непосредственно утоплены в углеводородное сырье. Вращающиеся электроды непрерывно счищаются, и поэтому такой вид переработки углеводородного сырья может производиться непрерывно и длительное время.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья в экспериментах использовали мазут.

Для исследования плазмохимического воздействия на жидкое углеводородное сырье электродуговым разрядом с утопленными электродами была сконструирована специальная лабораторная установка, состоящая из источника электрического питания (4), измерительных приборов (1, 2), двух медных дисковых электродов (8, 13), балластного сопротивления (3), скребка (9) для чистки электродов во время эксперимента от твердых отложений, многофункциональной крышки (6),



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки: 1 – амперметр, 2 – вольтметр, 3 – балластное сопротивление, 4 – источник питания, 5 – электродвигатель, 6 – крышка, 7 – ось, 8 – анод, 9 – скребок, 10 – ременная передача, 11 – скользящий контакт, 12 – емкость с сырьем, 13 – катод, 14 – компрессор, 15 – газоотводная трубка, 16 – емкость для сбора газа, 17 – подшипник, 18 – выступ, 19 – стержень, 20 – вентиль.

керамической емкости (12) с углеводородным сырьем. Регулируемый источник электрического питания (4) с выпрямленным напряжением до 50 В позволял регулировать величину тока в пределах от 60 до 300 А. Ниже приведена принципиальная схема установки.

Электроды в виде медных круглых дисков диаметром 5 см расположены друг над другом на металлическом стержне на таком расстоянии, чтобы обеспечивалось устойчивое горение дугового разряда. Стержень крепится на крышке емкости с помощью втулки. Электродвигатель расположен в верхней части крышки и приводит во вращение стержень с электродами с помощью ременной передачи (10). Вращающийся механизм (10, 11) электродов обеспечивает непрерывный процесс работы установки.

На поверхности крышки имеется выступ (18) – подъемный механизм для нижнего электрода, обеспечивающий контакт электродов для поджига дуги; этот механизм реализован следующим образом: на шкиве жестко закреплен штырь (19), который вращаясь, достигает выступа (18) на крышке и приподнимает вал с катодом (13). Металлический скребок, расположенный вне зоны горения дуги, срезает наросты с пластинчатых электродов. Чтобы скребок, счищающий правый электрод, тоже мог подниматься с катодом, он закрепляется на валу с помощью подшипника (17) выше шкива. При соприкосновении электродов зажигается дуговой разряд, затем конструкция вновь опускается вниз. Предложенный метод препятствует залипанию электродов и затуханию разряда. Из-за того, что вращающиеся электроды находятся непосредственно в сырье, они не перегреваются.

В емкость (12) заливается сырье до тех пор, пока пластины (катод и анод) не окажутся на глубине нескольких сантиметров. Емкость герметично закрывают крышкой (6) с отверстием для газоотводной трубки (15). Насос (14) служит для откачки газа из емкости и заполнения баллона (16). С помощью вентилей (20) можно закрыть баллон после завершения эксперимента.

Подача напряжения на электроды осуществляется через специальные щеточные контакты. Если разряд случайно погаснет, то через один оборот дискового электрода он вновь зажжется. После установления соответствующих значений тока и напряжения установка может работать без вмешательства человека. Высокая температура электрической дуги создает давление, которое поддерживает внутри мазута плазменную область. Края этой области соприкасаются непосредственно с мазутом.

Так как глубина мазута всего несколько сантиметров, то и давление окажется порядка атмосферного. В ходе горения дуги электродуговой канал будет заполняться газами и парами углеводородов самых разнообразных фракций. Поверхностное кипение и сравнительно низкая теплопроводность мазута частично предотвращают перегрев основной массы мазута и его коксование. Молекулы углеводородов, оказавшись в области электрического разряда, будут атакованы быстрыми электронами и ионами разряда, а также возбужденными атомами и молекулами углеводородных газов. В результате большая часть длинных углеводородов будут “разложены” на более мелкие фракции. Определенный вклад в разрыв длинных молекул углеводородов вносит и высо-

кая температура плазмы дугового разряда, осуществляющая термический крекинг. Из-за воздействия Архимедовой силы образовавшиеся газы и пары углеводородов в виде газопарового пузырька быстро покидают область разряда, уступая место потоку новых углеводородов. Пары углеводородов, среди которых содержатся бензиновые и другие легкие фракции, частично растворяются в мазуте, постепенно насыщая рабочую жидкость. Газообразные фракции так же частично поглощаются в мазуте, но их большая часть выводится через специальное отверстие наружу в емкости для проведения анализов по определению состава.

Вязкость мазута после эксперимента становится больше. Это явление можно объяснить тем, что в первую очередь в область горения разряда попадают более легкие фракции. При длительной работе установки в процесс переработки включаются более тяжелые фракции. К тому же в разряде, помимо реакций разложения, происходят и реакции уплотнения с участием высокомолекулярных компонентов мазута, что также приводит к повышению вязкости.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав отобранных в ходе эксперимента газов исследовали хроматографическим способом на колонках с различными детекторами по теплопроводности: ДТП-2, ДТП-3. В выделившихся газах порядка 25% приходится на водород, более 40% – на этилен, около 7% – на метан.

Твердый остаток переработки мазута, отложившийся на электродах, был подвергнут исследованиям методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. ИК-спектр имеет ярко выраженную полосу поглощения с максимумом при  $1578\text{ см}^{-1}$ . В работе [14] указывается, что полоса  $1577\text{ см}^{-1}$  отвечает валентному колебанию связи С–С в структуре графена, из которого и свернута нанотрубка. Эту моду колебаний относят к собственной колебательной моде нанотрубок, а конкретно, колебаниям атомов углерода в плоскости графенового слоя. Таким образом, наличие пика поглощения при  $1578\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие в углеродистых отложениях элементов графена или нанотрубок. В ИК-спектре поглощения так же была обнаружена слабая диффузная полоса в пределах примерно от  $1000\text{ см}^{-1}$  до  $1500\text{ см}^{-1}$  с максимумом около  $1200\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к дефектам в структуре нанотрубки. Как следует из результатов работы [14], полоса поглощения слабой интенсивности в области  $1200\text{ см}^{-1}$  может быть объяснено наличием кислородных дефектов (С–О–С) в структуре нанотрубки.

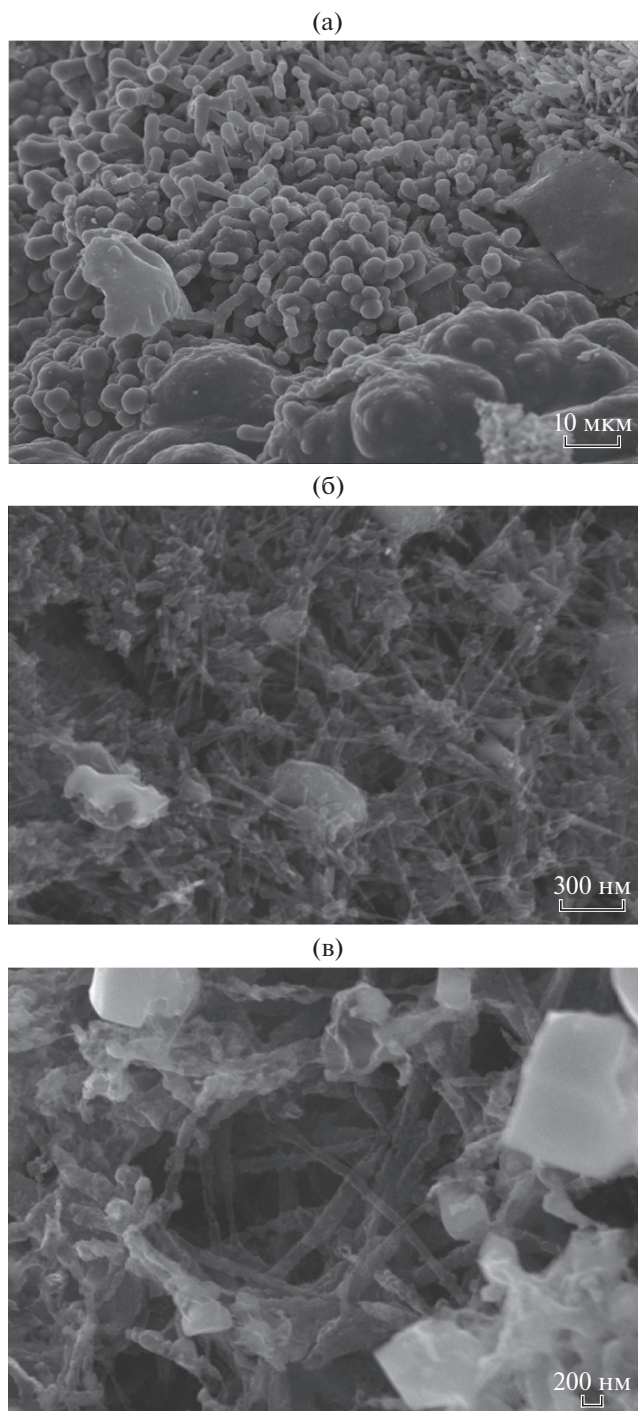


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок углеродистых отложений в масштабе: а – 10 мкм, б – 300 нм, в – 200 нм.

Отложения, образованные на электродах также были проанализированы электронно-сканирующим микроскопом. На рис. 2а–в представлены электронно-микроскопические снимки углеродистых отложений на электродах. Как видно из снимков, в отложениях содержится большое ко-

личество углеродных нанотрубок различной длины и разного диаметра. Длины нанотрубок оказываются порядка одного или нескольких микрометров.

Таким образом, создана лабораторная установка с вращающимися электродами для разложения жидкого углеводородного сырья дуговым разрядом, целевыми продуктами которого являются этилен, метан и водород, а также углеродные наноматериалы, состоящие на 70% из многостенных углеродных нанотрубок. Изменяя параметры и условия горения разряда, время обработки и вид используемого сырья, можно добиться увеличения выхода определенного продукта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: "Наука", 1975. 304 с.
2. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 313 с.
3. Антипов В.Б., Медведев Ю.В., Фирсов С.А., Цыганок Ю.И. // Газохимия. 2011. № 3–4. С. 19.
4. Химия плазмы. Под ред. Полака Л.С. и Лебедева Ю.А. Новосибирск: Наука, 1991.
5. Жуков М.Ф., Калинин Р.А., Левицкий А.А., Полак Л.С. Плазмохимическая переработка угля. М.: Наука, 1990.
6. Али С.И.Х., Абу О.Д., Филимонов А.С., Николаев А.И., Пешнев Б.В. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. С. 23.
7. Мухамадияров Х.Г., Нефедьев Е.С., Тимеркаев Б.А., Фахрутдинов И.М., Ягудин Ш.Г. // Вестн. КГТУ им. А.Н. Туполева. 2006. № 4. С. 35.
8. Mukhamadiyarov Kh.G., Timerkaev B.A., Fakhrutdinov I.M., Jakhin R.G. Plasmochemical stand for decomposition of hydrocarbon row material to light fractions. Proc. XII Int. Conf. on Methods of Aerophysical Research. Novosibirsk, 28 June–3 July 2004. Part 3. Pp. 131.
9. Мухамадияров Х.Г., Тимеркаев Б.А., Фахрутдинов И.М. и др. Плазмохимический реактор для разложения углеводородного сырья. Труды 6-й Международ. науч. конф. "Экология человека и природа". М., Плес, 5–11 июля 2004. Иваново: Изд-во ИВГУ, 2004.
10. Арсланов А.Ш., Залялетдинов Ф.Д., Закиров И.М., Тимеркаева Д.Б. // Вестн. КГТУ им. А.Н. Туполева. 2010. № 3. С. 137.
11. Ганиева Г.Р., Галеев И.Г., Гисматуллин Н.К., Зиганшин Д.И., Тахаутдинов Р.Ш., Тимеркаев Б.А. // Изв. Самарского НЦ РАН. 2011. Т. 13. № 4. С. 1156.
12. Ганиева Г.Р., Галеев И.Г., Гисматуллин Н.К., Зиганшин Д.И., Тимеркаев Б.А. // Вестн. КГТУ им. А.Н. Туполева. 2012. № 4. С. 184.
13. Timerkaev B.A., Ganieva G.R., Ziganchin D.I., Auhadeev M.M // J. Engineering Physics and Thermophysics. 2014. V. 87. № 3. P. 677.
14. Баженов А.В., Фурсова Т.Н., Туранов А.Н., Аронин А.С., Карандашев В.К. // Физика твердого топлива. 2014. Т. 56. Вып. 4. С. 553.